

证 明

REC'D 24 APR 2003

WIPO PCT

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2002 04 12

申 请 号： 02 1 11337.8

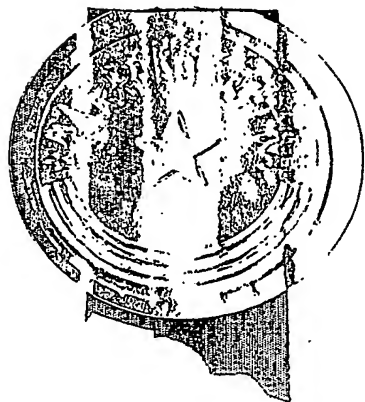
申 请 类 别： 发明

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

发明创造名称： 操纵碳纳米管选择性取向排布于基底表面的方法

申 请 人： 上海交通大学

发明人或设计人： 张亚非； 郭银忠； 徐东



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王景川

2003 年 3 月 31 日

权利要求书

1、一种操纵碳纳米管选择性取向排布于基底表面的方法，其特征在于方法具体如下：

①在溶剂中，通过在每一个碳纳米管上结合带有亲水和疏水端的链状分子，，将初始碳纳米管净化和溶液化；

②将固态衬底处理成亲水，或进一步处理成疏水；

③用 Langmuir 水槽，控制水表面碳纳米管单分子薄膜表面压力-表面积等温线；

④将形成的碳纳米管单层，转移到处处理过的固态衬底的亲水表面和疏水表面形成 Y-型 LB 膜，测试碳纳米管取向 LB 膜在基底表面的选择性沉积，转移率；

⑤利用高能光线照射碳纳米管单层镀膜，一些带有亲水和疏水端的分子离解并从衬底上蒸发，而碳纳米管依然保留在衬底上。

说明书

操纵碳纳米管选择性取向排布于基底表面的方法

技术领域：本发明涉及的是一种碳的米管排布的方法，特别是一种操纵碳纳米管选择性取向排布于基底表面的方法，属于纳米技术领域。

背景技术：自从碳纳米管在 1991 年发现以来表现出很多潜在的应用前景。利用过程中碳纳米管操纵的一个局限性是它的不溶性。利用喷涂的碳纳米管薄膜测试它的光吸收谱，可以得到状态分布密度与碳纳米管直径间的关系，用此关系可以阐明用化学和电化学掺杂或运用高压来改变碳纳米管中的电子状态的机制。由于在这种喷涂膜中碳纳米管的不均匀聚集不可避免的导致表面粗糙，这样沉积碳纳米管的方向和膜厚度就不能实现控制。合理的碳纳米管加工技术的发展对于工艺上的用途和进一步理解它的基本性质都很重要，特别地，碳纳米管膜厚和方向控制在纳米结构均匀薄膜的实现对其新型光电技术的应用很重要。LB 技术是一种沉积控制厚度和方向、无缺陷、分子有序超薄膜的方法。由于碳纳米管在任何溶剂中都不溶，这样直接由碳纳米管形成 LB 膜不能实现。经文献检索发现，Krstic 等人在《金属合成》(Synthetic Metal) 中 100(2000) 第 245-249 撰文，将它们分散在亚态多水溶液表面活化剂锂十二（烷）基硫酸盐中制备单层碳纳米管，单层分子能够被水平的沉积到固态衬底上。然而，由于碳纳米管在水溶液中的溶解度有限，沉积单层碳纳米管的密度非常低(<7%)，不管用这种方法进行整个层的沉积还是管方向的控制都不可能。

发明内容：本发明针对现有技术的不足和缺陷，提供一种操纵碳纳米管选择性取向排布于基底表面的方法，实现了在各种衬底上镀膜碳纳米管单层和多层取向膜的操作。碳纳米管分子膜的质量控制和碳纳米管的排列方向用紫外-可见-红外吸收谱、石英晶体微量天平、AFM 和 Raman 偏振谱来测试。

本发明的方法具体如下：

- ①在溶剂中，通过在每一个碳纳米管上结合带有亲水和疏水端的链状分子，含碳原子数 5-30 之间，将初始碳纳米管净化和溶液化，溶解度 1-70%；
- ②将固态衬底处理成亲水，或进一步处理成疏水；
- ③用 Langmuir 水槽，控制水表面碳纳米管单分子薄膜表面压力-表面积等温

线;

④将形成的碳纳米管单层, 转移到处理过的固态衬底的亲水表面和疏水表面形成 Y-型 LB 膜, 测试碳纳米管取向 LB 膜在基底表面的选择性沉积, 转移率 0.1-0.98;

⑤利用高能光线照射碳纳米管单层镀膜, 一些带有亲水和疏水端的分子离解并从衬底上蒸发, 而碳纳米管由于其高的稳定性依然保留在衬底上。

因此, 用 Langmuir-Blodgett 技术制备出了厚度均匀可控的多层碳纳米管薄膜。在膜中, 化学修饰的碳纳米管几乎是沿同一方向(选取方向)。碳纳米管可控厚度分子镀膜和管的排列方向控制为利用碳纳米管制造分子器件创造了条件。而且, 这种技术可用来制备样品, 应用于碳纳米管的光学和光电特性的表征和进一步理解其光电子学性质。比如, 运用此发明可以测量纳米材料的电导率; 可以制造纳米光栅。

本发明具有实质性特点和显著进步, 碳纳米管排列的方向可以人为控制, 碳纳米管薄膜中碳纳米管的排列方向可以在制备过程中由外加压力来控制, 进而制备的碳纳米管薄膜可以成功的转移到处理过的固态衬底的亲水表面和疏水表面形成 Y-型 LB 膜, 制备过程中引入的链状有机物分子也可以成功的除去, 除去有机物分子是运用高能光线照射薄膜, 使得沉积过程中引入的链状分子离解蒸发, 而且在照射的过程中由于碳纳米管的高稳定性, 不会破坏碳纳米管膜本身。

附图说明: 图 1 本发明 π -A 等温线图

图 2 碳纳米管 LB 膜在紫外-可见红外的吸收谱示意图

具体实施方式: 如图1和图2所示, 以下本发明结合附图进一步说明具体实施情况: 经过本发明的第一、二步的步骤, 用碳纳米管的浓度为0.1325mg/ml的400 μ l 三氯甲烷溶液撒在水面上测试 π -A等温线, 图线表明表面压力上升陡峭且有很大的负压力(51mN/m), 温度对等温线形状的影响不是很大。单层在水表面的大面积占据和高的负压力与一些没有扩散开的化学修饰过的金属纳米晶粒相似。将 π -A等温线陡峭的部分向零压力外推就给出了在水表面液体单层的占据表面积, 每平方厘米碳纳米管大约为 2.0×10^{-4} mg。

从 170cm^{-1} 的 Raman 径向呼吸振动模式判断, 溶液化碳纳米管的平均直径大约为 1.32nm, 从几何尺寸上考虑, 相当于在沿着管轴方向每纳米尺寸管壁上有 158

个碳原子，碳纳米管单层的表面密度是 $2.39 \times 10^{-4} \text{ mg/cm}^2$ 。实验中碳纳米管单层在水表面的形成是由于附着的带有亲水和疏水端的链状分子。碳纳米管表面密度实验值(大约 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mg/cm}^2$)比计算值小了大约 16.3%，这表明碳纳米管在单层中是疏松分布的。

经过本发明的前三步步骤的操作形成碳纳米管的 Y-型 LB 膜，传输系数是 0.8。图 2 示碳纳米管 LB 膜在紫外-可见红外的吸收谱，从图中可以看出碳纳米管 LB 膜有三个主要吸收峰分别在 1820nm、1000nm、700nm，前两个来自纳米管半导体性质的内部带间光跃迁，最后一个来自其金属性的光跃迁。自第一层镀膜逐层测试直到 14 层，碳纳米管在 1820nm 的峰吸收系数与层数是一个很好的直线关系，这表明实现了 LB 膜的逐层沉积并且可以精确控制均匀多层膜的厚度。在表面压力为 30mN/m 时，碳纳米管单层沉积在石英晶体微量天平的端面(端面积 0.196 cm^2)形成 LB 膜。LB 膜的质量随着层数增多而增加，给出了很好的线性关系。这个结果进一步表明碳纳米管形成了相当均匀的 LB 膜。完成 14 层沉积后，在石英晶体微量天平的端面碳纳米管 LB 膜的质量是 $8.23 \times 10^{-7} \text{ g}$ ，这与在有限表面积 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mg/cm}^2$ 上算出的值 $1.1 \times 10^{-6} \text{ g}$ 比较接近。

当用 AFM 观察制备的碳纳米管单层镀膜时，由于带有亲水和疏水端的链状分子的存在影响了 AFM 端面的分辨能力。因此，我们做了第五个步骤，光照时一些带有亲水和疏水端的链状分子被离解且从衬底上蒸发，而碳纳米管由于其高的稳定性依然保留在衬底上。

用 Raman 偏振分光镜进一步测试了 LB 膜中碳纳米管的方向，Raman 峰在 170 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 处，它们分别起因于径向呼吸模和切向拉伸 G 模，峰强随着极化方向和纳米管轴线间的测试角不同而不同。特别地，G 模实验强度在接近 60° 处显示出最小的特性与其理论值非常一致(理论上，切向方式的强度应在 $\theta = 54.7^\circ$ 时最小)。

说明书附图

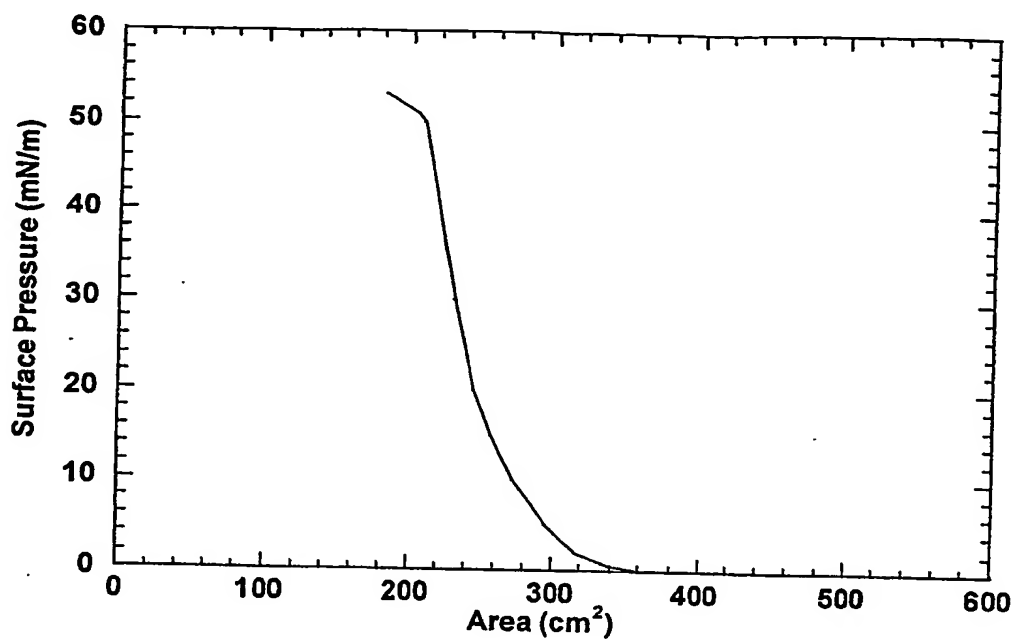


图 1

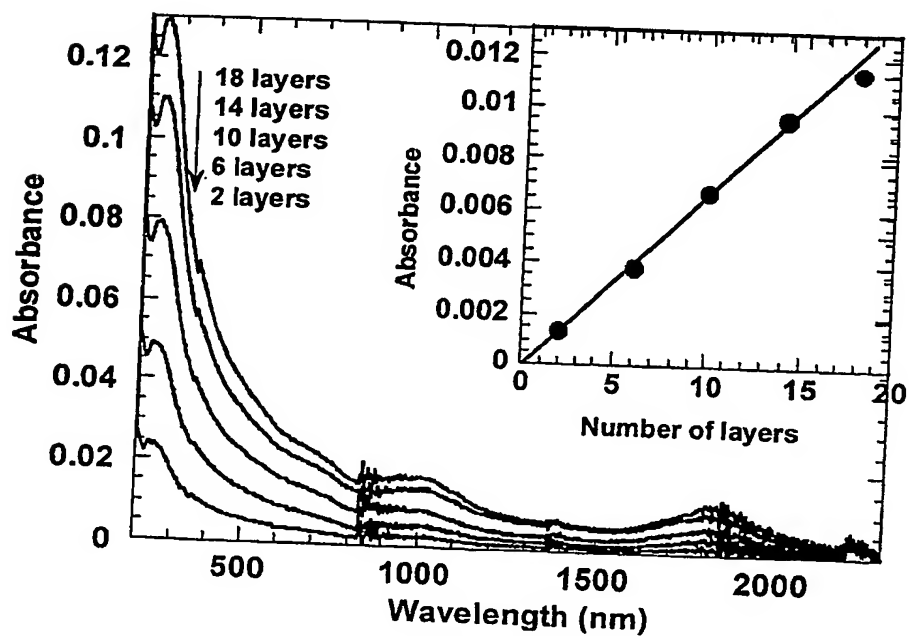


图 2